

**METHOD FOR REPAIRING SURFACE OF INORGANIC HARDENED BODY  
OR METAL HAVING SILICON-BASED COATING LAYER**

**Publication number:** JP7171493 (A)      **Also published as:**  
**Publication date:** 1995-07-11      **JP2695113 (B2)**  
**Inventor(s):** FUKIAGE MASAHIRO; SETO KAZUO; SATO NORIO; SUNAGA TAKESHI  
**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD; TOSHIBA SILICONE  
**Classification:**  
**- International:** *B05D7/00; B05D7/14; B05D7/24; C04B41/64; C04B41/65;  
C04B41/68; C04B41/71; C08G59/40; C09D163/00; B05D7/00;  
B05D7/14; B05D7/24; C04B41/60; C08G59/00; C09D163/00;  
(IPC1-7): B05D7/00; B05D7/14; B05D7/24; C04B41/64;  
C04B41/68; C04B41/71*  
**- European:**  
**Application number:** JP19930322042 19931221  
**Priority number(s):** JP19930322042 19931221

**Abstract of JP 7171493 (A)**

**PURPOSE:** To maintain the adhesion of repairing materials for the surface of the inorganic hardened body or metal over a long period by coating the parts required to be repaired of the surface with a specific primer composition and thereafter with a cold-setting type inorganic coating material.

**CONSTITUTION:** This inorganic hardened body or metal coated with a silicon alkoxide based coating material is excellent in weatherability W and durability and widely used for applications such as the building exterior wall material, etc. At the time of repairing the surfaces of these materials, the parts that need to be repaired are coated with a primer composition consisting of the following components beforehand and then with a cold-setting type inorganic coating material. The primer composition comprises: (a) an epoxy compound having at least two epoxy groups per molecule; (b) an organosilicon compound having at least one mercapto group and at least two alkoxy groups per molecule; (c) an organosilicon compound having at least one amino group and at least two alkoxy groups per molecule; and (d) an organic solvent. Thus the adhesion of the repairing materials over a long period can be secured.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-171493

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 05 D 7/00

7/14

7/24

C 04 B 41/64

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7717-4D

S

302 Y 7717-4D

U 7717-4D

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-322042

(22)出願日

平成5年(1993)12月21日

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(71)出願人 000221111

東芝シリコーン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72)発明者 吹舉 昌宏

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工  
株式会社内

(72)発明者 濱戸 和夫

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工  
株式会社内

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ケイ素系コーティング層を有する無機質硬化体又は金属表面の補修方法

(57)【要約】

【構成】 無機質硬化体又は金属表面の補修必要箇所に、あらかじめ下記の成分(a)、(b)、(c)及び(d)からなるプライマー組成物を塗布し、次いで常温硬化型無機塗料を塗布する、ケイ素アルコキシド系コーティング層を有する無機質硬化体又は金属表面の補修方法。(a)エポキシ樹脂100重量部、(b)メルカブト基及び2個以上のアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物10~500重量部、(c)アミノ基及び2個以上のアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物5~200重量部、(d)有機溶剤。

【効果】 アルコキシド系シリコーン処理面、ステンレススチール、セメント、パテ、カラーネイル等に対して、耐候性が優れ、かつ色変化の少ない補修ができる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機質硬化体又は金属表面の補修必要箇所に、あらかじめ下記の成分(a)、(b)、(c)及び(d)からなるプライマー組成物を塗布し、次いで常温硬化型無機塗料を塗布する、ケイ素アルコキシド系コーティング層を有する無機質硬化体又は金属表面の補修方法。

(a) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物

(b) 1分子中に1個以上のメルカブト基及び2個以上のアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物 10

(c) 1分子中に1個以上のアミノ基及び2個以上のアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物

(d) 有機溶剤

【請求項2】 補修必要箇所に、補修材を施してからプライマー組成物を塗布する請求項1記載の補修方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ケイ素アルコキシド系コーティング層を有する無機質硬化体又は金属表面の補修方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ケイ素アルコキシド系コーティングが施された無機質硬化体又は金属は、耐候性や耐久性が優れていることから、建造物の外壁材等の用途に広く用いられている。したがって、施工現場において、切断や釘打ちが行われることがあり、また、輸送中に傷がつくこともある。そこで、それらの箇所に補修を施す必要がある。

【0003】 この補修方法として、本発明者らは、特開平3-242268号公報において、常温硬化型の塗料による補修方法を提案したが、長期の屋外暴露によりプライマーに黄変などの着色がおこり、外観が変化するという問題があった。また、上塗りの常温硬化型補修塗料（例えば、フッ素系又はアクリルシリコン系塗料等）も徐々に外観の変化をもたらし、耐候性が優れるケイ素アルコキシド系コーティング層とは外観的違和感を生じる。更に、耐候性が優れる常温硬化型無機塗料による補修を行っても長期の密着性確保という点で問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記の状況において、本発明は、長期の屋外暴露に対して黄変などの着色が改善され、かつ、常温硬化型無機塗料上塗り補修材と長期に渡る密着性が維持できるケイ素アルコキシド系コーティング層を有する無機質硬化体又は金属表面の補修方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、無機質硬化体又は金属表面の補修必要箇所に、あらかじめ下記の成分

(a)、(b)、(c)及び(d)からなるプライマー組成物を塗布し、次いで常温硬化型無機塗料を塗布する、ケイ素アルコキシド系コーティング層を有する無機質硬化体又は金属表面の補修方法である。

(a) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物

(b) 1分子中に1個以上のメルカブト基及び2個以上のアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物

(c) 1分子中に1個以上のアミノ基及び2個以上のアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物

(d) 有機溶剤

【0006】 上記補修必要箇所としては、特に制限はないが、例えば、無機質硬化体又は金属を輸送したり施工したりする際などに、ケイ素アルコキシド系コーティング層に傷又は塗膜の欠け等が生じた箇所や、色などを変えようとする箇所などが含まれる。また、補修必要箇所は、無機質硬化体又は金属が露出している部分に限られず、ケイ素アルコキシド系コーティング層、無機質硬化体又は金属の破損部や縫目などに施された補修材などが現れている部分も含まれる。補修材は、例えば、パテ、シリコーンコーティング材、ステンレススチール、ビス釘、カラーネイル等である。カラーネイルは、着色のために釘にアクリル系塗料、ウレタン系塗料などをコートしたものである。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】 (1) 本発明で使用する成分(a)のエポキシ化合物（又はエポキシ樹脂）は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有していることが必要である。エポキシ基の数が2個に満たない場合は、常温硬化無機塗料などをケイ素アルコキシド系コーティング面などに接着させる効力が発揮されないため使用できない。前記エポキシ化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル等の他、1分子中に複数の不飽和結合を有する炭化水素の不飽和基を過酢酸等を作用させてエポキシ化させたものが例示される。これらの中では、最後に例示したものが特に良好な接着性を与えることから好ましく、その中でもそれを構成する炭素数が4～30のものが同様の理由により特に推奨される。この成分(a)の主な働きは、プライマー組成物が乾燥硬化して形成する被膜を強靭なものとし、また、無機系塗料等の常温硬化型塗料のプライマー被膜に対する接着性を与えることにある。

【0009】 (2) 本発明で使用する成分(b)の、1分子中に1個以上のメルカブト基及び2個以上のアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物は、ケイ素アルコキシド系コーティング面などに対する接着性を得るために必須の成分である。成分(b)がメルカブト基を有するこ

とにより接着性が優れるもので、メルカブト基を持たないと接着効果がない。メルカブト基は、例えば、メルカブトアルキル基（ここでアルキル基は、例えば炭素数1～6のものである）などである。また、成分（b）がアルコキシ基を2個以上有することにより被膜が形成されるが、アルコキシ基を1個しか持たないか又は全く持たないと被膜が形成されない。このような有機ケイ素化合物（b）としては、例えば、HS (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、HS (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、HS (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、HS (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、HS (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等のシラン又はそれらの加水分解縮合物等が挙げられる。これらは、単独で用いても、又は2種以上を併用してもよい。成分（b）の有機ケイ素化合物のプライマー組成物における配合量は、成分（a）100重量部に対して10～500重量部である。成分（b）の配合量が10重量部未満では接着性が十分に発揮されず、逆に500重量部を超えるとプライマー被膜の強度が低下して接着力が失われるため好ましくない。

【0010】成分（a）と成分（b）は、それぞれ、別々に単独で混合してもよいが、あらかじめこれらを反応させて、すなわち成分（a）のエポキシ基に成分（b）のメルカブト基を付加させて用いてもよい。このように成分（a）と成分（b）とをあらかじめ反応させておくと、より接着効果が高くなる。

【0011】(3) 成分（c）の1分子中に1個以上のアミノ基及び2個以上のアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物は、成分（b）のアルコキシ基の加水分解触媒として作用し、かつ、ケイ素アルコキシド系コーティング面などに対する接着性を有し、塗装後速やかに強韌なプライマー被膜を形成させるためのものである。

【0012】成分（c）がアミノ基を有することにより、成分（b）の加水分解が促進される。また成分（c）がアルコキシ基を2個以上有することにより被膜が形成される。このような有機ケイ素化合物（c）としては、例えば、H<sub>2</sub>N (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>N (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>N (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>等のシラン又はこれらの加水分解縮合物等が挙げられる。これらは単独で用いても、又は2種以上を併用してもよい。

【0013】(4) 成分（a）、（b）及び（c）の配合割合は、当業者において適宜決めることができるが、通常成分（a）100重量部に対し、成分（b）10～500重量部及び成分（c）5～200重量部である。

【0014】(5) 成分（d）の有機溶剤は、プライマー組成物の塗装作業を容易にする目的で用いられる。これら有機溶剤としては、トルエン、キシレンのような芳

香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルのようなカルボン酸エステル類；アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類等が例示される。これらの溶剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。成分（d）の使用割合は、かなり広い範囲でも性能が保証されるため適宜設定すればよく、特に限定されない。

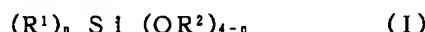
【0015】(6) 本発明の補修方法に用いるプライマー組成物には、メチルシリケート、エチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランのようなアルコキシシラン類；酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄のような顔料；その他の添加物を添加することができる。

【0016】(7) 上記プライマー組成物に対する上塗り塗料は常温硬化型無機塗料であり、市販されているフッ素系常温硬化型塗料、変性シリコーン系常温硬化型塗料などが使用されるが、これらのものに限定されない。好ましくは、耐候性が優れた常温硬化型無機塗料が良い。

【0017】以下、常温硬化型無機塗料について説明する。

【0018】常温硬化型無機塗料はケイ素アルコキシド、コロイドシリカ及び高分子シラノールを樹脂成分として含有する無機コーティング剤に顔料を分散させた無機塗料であり、ここでケイ素アルコキシドとは一般式(I)式で示される化合物である。

【0019】

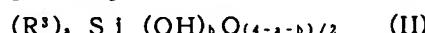


【0020】(式中、R<sup>1</sup>は同一又は異なる置換若しくは非置換の炭素数1～8の1価の炭化水素基を表し、nは1、2又は3、R<sup>2</sup>は炭素数1～8の1価の炭化水素基を表す)

【0021】また、コロイドシリカとは水又は有機溶媒に分散させた状態で使用されるコロイド状シリカである。

【0022】更に、ここで使用する高分子シラノールは、平均組成式として一般式(II)で示される化合物である。

【0023】



【0024】(式中、R<sup>3</sup>は同一又は異なる置換若しくは非置換の炭素数1～8の1価の炭化水素基を表し、a及びbはそれぞれ0.2≤a≤2.0、0.0001≤b≤3.0及びa+b<4の関係を満たす数である)

【0025】そして、この常温硬化型無機コーティング剤はケイ素アルコキシド(I)を水の存在下で部分的に加水分解させたものとコロイドシリカが混合された液と高分子シラノール(II)とから調製され、必要に応じて硬化触媒が添加されているものである。そして、この無

機コーティング剤に着色剤となる顔料及び分散助剤を加えて無機塗料とする。この顔料としては、特に限定はないが、酸化チタン、硫酸バリュウム、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化鉄赤、その他の複合酸化物系顔料、有機顔料等が使用される。

【0026】なお、前記(I)式中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；2-フェニルエチル、3-フェニルプロピルなどのアラルキル基；フェニル、トリルのようなアリール基；ビニル、アリルのようなアルケニル基；クロロメチル、 $\gamma$ -クロロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルなどのハロゲン置換炭化水素基； $\gamma$ -メタクリロキシプロピル、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル、3, 4-エボキシシクロヘキシルエチル、 $\gamma$ -メルカブトプロピルなどの置換炭化水素基を例示することができる。これらの中でも合成の容易さ、入手の容易さから炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基が好ましい。

【0027】そして、ケイ素アルコキシド(I)において、n=0のテトラアルコキシランとしてはテトラメトキシラン、テトラエトキシランが例示でき；n=1のオルガノトリアルコキシランとしてはメチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、メチルトリイソプロポキシラン、フェニルトリメトキシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシランが例示でき；n=2のジオルガノジアルコキシランとしてはジメチルジメトキシラン、ジメチルジエトキシラン、ジフェニルジメトキシラン、ジフェニルジエトキシラン、メチルフェニルジメトキシランが例示でき；n=3のトリオルガノアルコキシランとしてはトリメチルメトキシラン、トリメチルエトキシラン、トリメチルイソプロポキシラン、ジメチルイソブチルメトキシランが例示できる。

【0028】そして、無機コーティング剤のケイ素アルコキシド(I)のうち50モル%以上がn=1で表される3官能のケイ素アルコキシドであることが最終的に硬度の高い塗膜を得るには好ましく、より好ましくは60モル%以上であり、最も好ましくは70モル%以上である。

【0029】無機コーティング剤の、コロイドシリカを分散した液は固形分としてのシリカを20～50重量%含有しており、この含有量からシリカ配合量を決定する。また、水に分散させたコロイドシリカを使用する場合、存在する水は前記のケイ素アルコキシドの加水分解に用いることができる。このような水分散型コロイドシリカは通常水ガラスから作られるが、市販品があり容易に入手することができる。水分散型コロイドシリカの水を有機溶媒と置換して調整することにより有機溶媒にコロイドシリカが分散された液が調製できるし、また、こ

のような有機溶媒分散型コロイドシリカも市販品があり容易に入手することができる。

【0030】コロイドシリカを分散させる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコールの誘導体；シアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種又は2種以上のものを使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用してトルエン、キレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシムなども用いることができる。

【0031】そして、ケイ素アルコキシド(I)を部分加水分解をさせるための水の使用量は(I)式中の加水分解基であるOR<sup>2</sup>基1モルに対して水を0.001～0.5モル使用することが好ましい。0.5モルを超えると部分加水分解物の安定性が悪くなる欠点が生じる。ケイ素アルコキシドを部分加水分解する方法については特に限定ではなく、ケイ素アルコキシドとコロイドシリカ分散液とを混合して必要量の水を添加すればよく、この部分加水分解反応は常温でも進行するが、反応を促進させるため60～100℃に加温してもよい。更に部分加水分解反応を促進させるため、塩酸、酢酸、ハロゲン化シラン、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、ギ酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸又は無機酸を触媒に用いてもよい。

【0032】ケイ素アルコキシドとコロイドシリカ分散液とを混合して必要量の水を添加したもの（混合液）が長期的に安定した性質を有するようにするには、この混合液のpHを2.0～7.0、好ましくは2.5～6.5、より好ましくは3.0～6.0にする。pHの調整については、混合液のpHが前記の範囲より酸性側であれば、アンモニア、エチレンジアミン等の塩基性試薬を添加して調整すればよく、塩基性側であれば塩酸、硝酸、酢酸等の酸性試薬を用いて調整すればよい。

【0033】また、本発明における高分子シラノールとは、平均組成式(II)で示される化合物であり、(II)式中のR<sup>3</sup>としては、(I)式中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>と同じものが例示されるが、好ましくは、炭素数1～4のアルキル基；フェニル基；ビニル基； $\gamma$ -グリシドキシプロピル、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル、 $\gamma$ -アミノプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルなどの置換炭化水素基であり、より好ましくはメチル基又はフェニル基である。

【0034】また、(II)式中のa及びbについては、

aが0.2未満又はbが3.0を超えると硬化塗膜にクラックを生じるなどの不都合があり、aが2.0を超える場合又はbが0.0001未満の場合は硬化が好適に進行しない。また、高分子シラノールの分子量は700～20,000であることが好ましい。なお、ここでいう分子量はGPC測定による、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。700未満の場合は塗膜の硬化性が遅く、かつクラックが発生しやすい。20,000を超えると顔料を添加した塗料から得られる塗膜に光沢がなく、かつ平滑性もよくない。

【0035】このような高分子シラノールはメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン又はこれらに対応するアルコキシシランの1種若しくは2種以上の混合物を大量の水で加水分解することで得ることができる。なお、加水分解されないアルコキシ基が微量に残っている高分子シラノールを使用しても差支えない。

【0036】部分加水分解されたケイ素アルコキシドとコロイドシリカを含む成分と高分子シラノール成分との縮合反応を促進し、被膜を硬化させる目的で、必要に応じて、硬化触媒を添加することができる。この硬化触媒としてはアルキルチタン酸塩、オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート等のカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等のアミン塩；テトラエチルペンタミンのようなアミン類；N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミン系シランカップリング剤；

【0037】P-トルエンスルホン酸、フタル酸、塩酸等の酸類；アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物；水酸化カリウムなどのアルカリ触媒；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、チタニウムテトラアセチルアセトネート等のチタニウム化合物；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン等のハロゲン化シラン等が例示されるが、その他のものであっても、ケイ素アルコキシドの部分加水分解物と高分子シラノールとの縮合反応に有効なものであれば特に制限はない。

【0038】部分加水分解されたケイ素アルコキシドとコロイドシリカを含む成分と高分子シラノール成分の配合割合は、部分加水分解されたケイ素アルコキシドとコロイドシリカを含む成分を成分(A)、高分子シラノール成分を成分(B)と表すと、成分(A)と成分(B)の合計(樹脂成分)100重量部に対して、成分(A)1～99重量部、成分(B)99～1重量部であることが好ましく、より好ましくは成分(A)5～95重量部、成分(B)95～5重量部であり、最も好ましくは成分(A)10～90重量部、成分(B)90～10重量部である。成分(A)と成分(B)の合計100重量

部中で、成分(A)が1重量部未満であると硬化性が劣るとともに、十分な被膜硬度が得られず、一方、99重量部を超えると硬化性が不安定でかつ塗膜の性能が劣るという問題が生じる。

【0039】そして、前記の硬化触媒の添加量は成分(A)と成分(B)の合計(樹脂成分)100重量部に対して0.0001～10重量部であることが好ましい。より好ましくは0.0005～8重量部であり、最も好ましくは0.0007～5重量部である。0.001重量部未満であると硬化性が悪く、10重量部を超えると塗膜の耐熱性、耐候性が悪くなる。

【0040】本発明の方法で使用する無機塗料は、各種有機溶媒で希釈して使用できる。希釈用の有機溶媒としてはコロイドシリカの分散溶媒として示したメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；及びジアセトンアルコール等を挙げることができる、これらからなる群より選ばれた1種又は2種以上のものを使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用してトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシムなども用いることができる。

【0041】常温硬化型無機塗料の保存方法は前記の成分(A)、成分(B)という呼称に加えて、更に成分(A)に顔料を分散したものを成分(A')と表すと、成分(A')、成分(B)及び硬化触媒の3成分をそれぞれ独立して保存する3包装形をとるのが一般的であるが、成分(A')と硬化触媒を混合したものと、成分(B)の2つに分けて2包装形としておき、使用時に両者を混合するか、すべての成分を混合して一容器内に保存する1包装形とすることも可能である。ただし、成分(A')と硬化触媒を混合したものを保存する場合は、成分(A')のpHを2～7に調整した後、硬化触媒を加えるようにすることが好ましく、更に成分(A')中のケイ素アルコキシドの加水分解性基(OR<sup>2</sup>基)1モルに対する水の使用量は0.3モル以下が好ましい。

【0042】(8)本発明は、ケイ素アルコキシド系コーティング層を有する無機質硬化体又は金属の表面の補修必要箇所に、必要に応じて補修材を施し、まず、上記(a)～(d)を必須成分とするプライマー組成物を塗布し、次いで、無機系常温乾燥型塗料などの常温硬化型塗料を塗布することにより完成される。プライマー組成物及び常温硬化型塗料の塗布方法は特に限定ではなく、スプレーやハケ塗り等の方法により適宜行えばよい。塗布厚み(又は被膜厚み)も適宜設定できる。

【0043】本発明で適用する無機質硬化体又は金属表面のケイ素アルコキシド系コーティング層とは、例えば、次の一般式：

【0044】 $(R')_n Si(OR'')_m$

【0045】(式中、 $R'$  はメチル基又はエチル基を表し、 $R''$  は炭素数1～4のアルキル基、 $m$  は0、1又は2を表す)

【0046】示されるケイ素化合物及び／又はその部分加水分解物を主成分とするコーティング剤により形成される。このコーティング剤は、その他の成分としてシリカゾルを含んでいてもよく、また、着色剤、充填剤、界面活性剤、増粘剤、老化防止剤等が添加されていてよい。これらのコーティング剤には無機酸や有機酸、第4級アンモニウム塩やアミン塩又は有機スズ化合物などの触媒が添加され、無機質硬化体又は金属に塗布されて加熱硬化される。

【0047】あるいは、

(A) 一般式

【0048】

$(R')_n Si X_m$  (I)

【0049】(式中、 $R'$  は同一又は異なる置換若しくは非置換の炭素数1～8の1価の炭化水素基を表し、 $n$  は0、1、2又は3、 $X$  は加水分解性基を表す)

【0050】示される加水分解性オルガノシランが有機溶媒又は水に分散されたコロイドシリカ中で、 $X$  1モルに対し水0.001～0.5モルを使用して部分加水分解したオルガノシランのシリカ分散オリゴマー溶液と

【0051】(B) 平均組成式

【0052】

$(R^c)_d Si(OH)_e O_{(4-c-d)/2}$  (II)

【0053】(式中、 $R^c$  は同一又は異なる置換若しくは非置換の炭素数1～8の1価の炭化水素基を表し、 $c$  及び $d$  はそれぞれ0.2≤ $c$ ≤2、0.0001≤ $d$ ≤3、 $c+d<4$  の関係を満たす数である)

【0054】示されるシラノール基を有するポリオルガノシロキサン及び

【0055】(C) 触媒

【0056】とかなるコーティング組成物を塗布したものでもよい。

【0057】これらのコーティング剤はその他の成分として、着色剤、充填剤、界面活性剤、増粘剤、老化防止剤等が添加されていてよい。

【0058】無機質硬化体は、例えば、建造物の外壁材等に利用されるものであり、例えば、セメント、ケイ石粉、パルプ、アスペスト、合成繊維などの原料から適宜製造される。また、金属とは、建造物の外壁を初め、雨とい、窓枠等に利用される金属加工物であり、SUS304等のステンレススチール基材を初め、鉄又はアルミニウム金属で、アルカリ脱脂や溶剤脱脂により油分や汚れ等が取り除かれたもの、あるいはクロメート等の化成

処理を施されたものでもかまわない。更には基材表面にエンボスロール等で模様がつけられたものでもよい。

【0059】無機質硬化体又は金属の表面のケイ素アルコキシド系コーティング層の傷、欠けなどの生じた箇所に、上記プライマー組成物を塗布し、その後、常温硬化型無機塗料を塗布して補修を行う。

【0060】

【作用】上記特定の成分(a)、(b)、(c)及び(d)を含むプライマー組成物を塗布しておいてから常温硬化型無機塗料を塗布するようにしたので、プライマー自身の耐候性が向上し、同塗料のケイ素アルコキシド系コーティング面及び上塗りの常温硬化型無機塗料に対する接着性が良好になる。同塗料は、常温硬化型であるので、塗膜形成のために焼付け処理を必要としない。

【0061】成分(a)の主な働きは、プライマー組成物が乾燥硬化して形成される被膜を強靭なものとし、また、無機系塗料などの塗料のプライマー被膜に対する接着性を与えることにある。成分(b)は、ケイ素アルコキシド系コーティング面に対する接着性を得るために必須の成分である。成分(c)は、成分(b)のアルコキシ基の加水分解触媒として作用し、かつ、ケイ素アルコキシド系コーティング面と接着性を有し、塗装後速やかに強靭なプライマー被膜を形成させるためのものであり、上塗りの常温硬化型無機塗料との硬化バランスを維持し、それによって密着性能を向上させる。成分(d)は、プライマー組成物の塗布作業を容易にするためのものである。

【0062】

【実施例】以下に、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。

【0063】(ケイ素アルコキシド系コーティング液の調製)

参考例1：無機質硬化体又は金属表面用クリアーコーティング液(C-1)の調製

メチルトリメトキシシラン100部、テトラエトキシシラン20部、IPAシリカゾル(触媒化成工業社製オスカル1432、SiO<sub>2</sub>含量30%)105部、ジメチルジメトキシシラン5部及びIPA 100部を混合した。この混合溶液に、触媒量の1N 塩酸1部と水4.5部を加え、A液とした。なお、配合は、25℃密閉気にて500rpmで30分攪拌した。

【0064】調製されたA液を25℃で1週間以上密栓状態で保存し、使用時に、A液100部に対して水4.2部とIPA4.2部を加えて25℃にて500rpmで10分間攪拌し、コーティング液(C-1)とした。

【0065】参考例2：無機質硬化体又は金属表面用着色コーティング液(C-2)の調製

メチルトリメトキシシラン100部、テトラエトキシ

ラン10部、IPAシリカゾル(触媒化成工業社製オスカル1432、 $\text{SiO}_2$ 含量30%)110部、ジメチルジメトキシシラン20部及びIPA100部を混合した。この混合溶液に、(C-1)と同様にして触媒量の1N塩酸0.85部と水5部を加え、A'液を調製した。調製されたA'液を上記A液と同様に保存し、使用時には、A'液100部に対して水43部とIPA43部を加えて、A''液を得た。

【0066】この、A''液100部に、市販の酸化チタン7.5部、微粉末シリカ(日本エロジル社製エロジルR972)0.3部及びトルエン-IPA混合液により希釈された10%エチルセルロース2.5部を添加した。これをディスパー(分散機)を用いて、容器内にガラスピーブを添加して2,000rpmで15分間分散し、得られたA'''液を25℃で3日間密栓して保存した。使用時に、A'''液100部に対して水27部、IPA27部及び触媒量の1N塩酸0.2部を加え、以下参考例1と同様にしてコーティング液(C-2)を得\*

- ・加水分解性基1モルに対する水のモル数..... 0.1
- ・(A)成分のシリカ分含有量..... 40.2%
- ・n=1の加水分解性基含有オルガノシランのモル%..... 77モル%

【0069】(B)成分の調製:メチルトリイソプロポキシシラン220部(1モル)とトルエン150部との混合液を計り取り、攪拌機、加温ジャケット、コンデンサー、滴下漏斗及び温度計を取り付けたフラスコに1%塩酸水溶液108部を上記混合物に20分で滴下してメチルトリイソプロポキシシランを加水分解した。滴下40分後に攪拌を止め、2層に分離した少量の塩酸を含んだ下層の水-イソプロピルアルコールの混合液を分液し、次に残ったトルエンの樹脂溶液中の塩酸を水洗、除去し、更にトルエンを減圧除去した後、イソプロピルアルコールで希釈し平均分子量約2,000のシラノール基を有するポリオルガノシロキサンのイソプロピルアルコール40%溶液を得た。これを(B-1)とする。

【0070】(A-1)が100部に対して、顔料として酸化チタン50部、分散剤7部、増粘剤0.2部、煙霧質シリカ2部を加え、サンドミルを用いて1,000rpmで20分間処理した。得られた混合液100部に対してN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン0.31部、ジブチル錫ジラウレート0.62部を硬化触媒として加えて顔料入りの液(A'-1)を調製した。更に(A'-1):(B-1)=1.60:1.00で混合して常温硬化型無機塗料(C-3)を得た。

#### 【0071】(プライマーの調製)

##### 参考例4:プライマー(P-1)の調製

炭素数6~8の不飽和結合(複数)を有する炭化水素混合物を過酢酸にてエポキシ化したエポキシ化合物100部に、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン20部を加え、窒素雰囲気下80℃で8時間加熱攪拌し

\*た。

【0067】参考例3:無機質硬化体又は金属表面用着色コーティング液(C-3)及び常温硬化型無機塗料の調製

(A)成分の調製:攪拌機、加温ジャケット、コンデンサー及び温度計を取り付けたフラスコ中にイソプロピルアルコール分散コロイドシリカゾルIPA-ST(粒子径10~20μm、固体分30%、水分0.5%、日産化学生工業社製)100部、メチルトリメトキシシラン68部、ジメチルジメトキシシラン18部、水2.7部、無水酢酸0.1部を投入して攪拌しながら80℃の温度で約3時間かけて部分加水分解反応を行い冷却して(A)成分を得た。このものは、室温で48時間放置したときの固体分が36%であった。ここで得た(A)成分を(A-1)と称する。

【0068】同様に下記条件で調製した(A)成分を(A-2)とする。

た。次いで室温まで冷却した後、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン50部及びトルエン500部を加え、攪拌してプライマー(P-1)を得た。

【0072】参考例5:プライマー(P-2)の調製  
分子量が約400のビスフェノールAジグリシジルエーテル100部に、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン300部、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン100部、キシレン100部及びテトラメトキシシラン100部を加えて攪拌し、プライマー(P-2)を得た。

【0073】参考例6:プライマー(P-3)の調製  
プライマー(P-1)を調製する際に用いたものと同じエポキシ化合物100部に、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン100部を加え、窒素雰囲気で80℃で8時間加熱攪拌した。次いで、室温まで冷却した後、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン75部、ノルマルヘキサン700部及びメチルトリメトキシシラン100部を加え、攪拌してプライマー(P-3)を得た。

【0074】参考例(比較)7:プライマーP'  
比較として、特開平3-242268号公報に基づき、以下のとおりプライマーを調製した。

【0075】炭素数6~8の不飽和結合を有する炭化水素混合物を過酢酸にてエポキシ化したエポキシ化合物100部に、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン100部を加え、チッソ雰囲気下80℃で8時間加熱攪拌した。次いで室温まで冷却した後、チタン酸テトラエチル75部、ノルマルヘキサン700部及びメチルトリメトキシシラン100部を加え、攪拌してプライマー

P'を得た。

【0076】(無機質硬化体の調製)

参考例8

セメント、ケイ石粉、パルプ、アスペスト及びプロピレン繊維からなる原料に、水及び増粘剤を加えて混合し、押出成形した後、オートクレーブ養生して無機質硬化体を得た。

【0077】(金属品の調製)

参考例9

SUS304基材にエンボスロールでスタッコ調の模様をつけた金属板をアルカリ脱脂、洗浄及び乾燥した。

【0078】実施例1~3

参考例8で得た無機質硬化体に、ウレタン変性アルコキシド系シリコーンプライマー(東芝シリコーン社製、XC99-8024)を固形分で約20g/m<sup>2</sup>塗布し、セッティングを約5分間とった後、60℃雰囲気で約30分間加熱硬化させた。次いで、コーティング液(C-2)を固形分で約20g/m<sup>2</sup>塗布し、セッティングを約5分間とった後、150℃雰囲気で約20分間加熱硬化させた。

【0079】最後に、コーティング液(C-1)を固形分で約10g/m<sup>2</sup>塗布し、セッティングを約5分間とった

後、150℃雰囲気で約30分間加熱硬化させてケイ素アルコキシドコーティング層を有する無機質硬化体を得た。

【0080】この無機質硬化体にカラーネイル(松下電工社製、RM891A)、バテ(大日本塗料社製、ゆう元バテ)、シリコーンコーティング(東芝シリコーン社製、XE75-A0858)を施し、更に一部を傷つけセメント下地を露出させたサンプルに、表1に示すようにプライマー(P-1)~(P-3)を塗料刷毛を用いて補修必要箇所に塗布し、常温で30分間乾燥させた。次いでコーティング液(C-3)を塗料刷毛を用いて塗布し、常温で7日間乾燥させ試験体を得た。

【0081】得られた試験体を用いて、密着性及び耐候性の試験を行った。密着性は60℃の温水中に20日間浸漬した後、基盤目試験方法によりセロハン粘着テープ密着試験を行い、剥離箇所の数を観察した。密着性に異常ないものは○印で表示した。

【0082】耐候性試験はサンシャインウエザーメーターを用い、1,000時間後塗膜の性状を観察した。これらの結果を表1に示す。

【0083】

【表1】

表1

基材	基材コーティング液	下塗り	上塗り	プライマー	補修塗料	ガラーネイルバチ	密着性試験結果	SUS 304セメント	耐候性試験結果	15	
										C-2	C-1
<b>実施例 1 無機質硬化体</b>											
2	C-2	C-1	P-2	P-1			O	O	O	O	O
3	C-2	C-1	P-3	P-1			O	O	O	O	O
4	なし	C-2	P-1	P-2			O	O	O	O	O
5	なし	C-2	P-2	P-1			O	O	O	O	O
6	なし	C-2	P-3	P-1			O	O	O	O	O
7	なし	C-3	P-1	P-2			O	O	O	O	O
8	なし	C-3	P-2	P-3			O	O	O	O	O
9	なし	C-3	P-3	P-3			O	O	O	O	O
<b>比較例 1 無機質硬化体</b>											
2	C-2	C-1	P-	P-			O	O	O	O	O
3	C-2	C-1	P-1	P-1	ガラーネイルバチ		-	-	-	-	-
4	C-2	C-1	P-	P-	なし		-	-	-	-	-
5	C-2	C-1	なし	なし			-	-	-	-	-
<b>実施例 10 SUS 304</b>											
11	C-2	C-1	P-1	P-1			O	O	O	O	O
12	C-2	C-1	P-3	P-3			O	O	O	O	O
<b>16</b>											

## 【0084】実施例4～6

実施例1～3において、コーティング液(C-1)を塗布せず、コーティング液(C-2)塗布のまで留めた以外は、実施例1～3と同様に実施した。結果を表1に示す。

## 【0085】実施例7～9

実施例4～6において、コーティング液(C-2)の代わりに、コーティング液(C-3)を固形分で約20g/m<sup>2</sup>塗布し、セッティングを約5分間とった後、60℃雾囲気で約20分間焼き付けて試験体を作成した以外は、実施例4～6と同様に実施した。結果を表1に示す。

## 【0086】実施例10～12

参考例9で調整した金属品に、エポキシ系「E1焼き付けプライマー」(イサム塗料社製)を固形分で約35g/m<sup>2</sup>塗布し、セッティングを約5分間とった後、80℃雾

囲気で約20分間加熱硬化させた。次いで、コーティング液(C-2)を固形分で約20g/m<sup>2</sup>塗布し、セッティングを約5分間とった後、150℃雾囲気で20分間加熱硬化させた。

40 【0087】最後に、コーティング液(C-1)を固形分で約10g/m<sup>2</sup>塗布し、セッティングを約5分間とった後、150℃雾囲気で約30分間加熱硬化させてケイ素アルコキシドコーティング層を有するステンレススチール金属体を得た。

【0088】この試験体のケイ素アルコキシドコーティング層に傷をつけてSUS金属下地を露出させた後、表1に示す組成のプライマー(P-1)～(P-3)を塗料刷毛を用いて補修必要箇所に塗布し、常温で30分間乾燥させた。次いで表1に示すコーティング液(C-3)を塗料刷毛を用いて塗布し、常温で7日間乾燥させ

試験体を得た。結果を表1に示す。

**【0089】比較例1**

実施例1～3と同様にして試験体を作成した。ただし、プライマー(P-1)～(P-3)を用いる代わりに、プライマーP'を用いた。結果を表1に示す。

**【0090】比較例2**

実施例1と同様にして試験体を作成した。ただし、コーティング液(C-3)の代わりに、フッ素系塗料(東亜ペイント社製「ニューガーメット」)を使用した。結果を表1に示す。

**【0091】比較例3及び4**

実施例1～3と同様にして、ケイ素アルコキシドコーティング層を有する無機質硬化体を作成した後、表1に示

したプライマー(P-1)及びP'を塗料刷毛を用いてケイ素アルコキシドコーティング層に塗布し、常温で7日間乾燥させ試験体を得た。結果を表1に示す。

**【0092】比較例5**

本発明のプライマーを使用しなかった以外は、実施例1～3と同様に実施した。結果を表1に示す。

**【0093】**

**【発明の効果】**以上説明したように、本発明のプライマーを用いれば、アルコキシド系シリコーン処理面、ステンレススチール、セメント、パテ、カラーネイル等に対して、耐候性が優れた常温硬化型無機塗料が強固に密着し、かつプライマー部が露出しても、色変化の少ない補修ができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/68				
41/71				

(72)発明者 佐藤 則夫  
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内

(72)発明者 砂賀 健  
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内